

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-284957

(P2002-284957A)

(43) 公開日 平成14年10月3日 (2002. 10. 3)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マ-ト (参考)
C 0 8 L 51/04		C 0 8 L 51/04	4 F 0 7 1
B 2 9 C 43/24		B 2 9 C 43/24	4 F 1 0 0
B 3 2 B 25/14		B 3 2 B 25/14	4 F 2 0 4
C 0 8 F 2/38		C 0 8 F 2/38	4 J 0 0 2
C 0 8 J 5/18	C E R	C 0 8 J 5/18	C E R 4 J 0 1 1
審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 14 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2001-84461 (P2001-84461)

(22) 出願日 平成13年3月23日 (2001. 3. 23)

(71) 出願人 000003296

電気化学工業株式会社

東京都千代田区有楽町1丁目4番1号

(72) 発明者 大久保 傑夫

千葉県市原市五井南海岸6番地 電気化学  
工業株式会社内

(72) 発明者 西村 英明

千葉県市原市五井南海岸6番地 電気化学  
工業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ゴム変性スチレン系樹脂組成物及びそのシート状物

(57) 【要約】

【課題】 カレンダー加工性及びカレンダー成形で得られるシート及び／またはフィルムの印刷特性が優れるゴム変性スチレン系樹脂組成物及びそのシート及び／又はフィルムを提供する。

【解決手段】 グラフト共重合体とスチレン系共重合体からなる樹脂成分100質量部当たり、(A1) 高級脂肪酸及び／又は高級脂肪酸塩0.1～3.5質量部、

(A2) (ジ) ペンタエリスリトール系エステル及び／又はソルビタン系エステル0.01～5質量部、(A3) 脂肪酸モノグリセリド及び／又は脂肪酸ジグリセリド0.01～5質量部を必須成分とする加工助剤を含有することを特徴とするゴム変性スチレン系樹脂組成物及びそのシート及び／又はフィルム。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ゴム状重合体（I a）10～80質量部の存在下、スチレン系単量体10～95質量%、シアニ化ビニル系単量体及び（メタ）アクリル酸エステル単量体から選ばれた少なくとも1種の単量体90～5質量%及び共重合可能な他の単量体0～20質量%からなる単量体混合物（I b）90～20質量部を共重合してなるグラフト共重合体（I）10～90質量%と、スチレン系単量体10～95質量%、シアニ化ビニル系単量体及び（メタ）アクリル酸エステル単量体から選ばれた少なくとも1種の単量体90～0質量%及び共重合可能な他の単量体0～60質量%からなるスチレン系共重合体

（I I）90～10質量%からなる樹脂成分（I I I）100質量部に対し、（A 1）高級脂肪酸及び／又は高級脂肪酸塩0.1～3.5質量部、（A 2）（ジ）ベンタエリスリトール系エステル及び／又はソルビタン系エステル0.01～5質量部、（A 3）脂肪酸モノグリセリド及び／又は脂肪酸ジグリセリド0.01～5質量部を必須成分とする加工助剤を含有することを特徴とするゴム変性スチレン系樹脂組成物。

【請求項2】 連鎖移動剤として2, 4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテン、ターピノレン、ジペンテン、テルピネンから選ばれる少なくとも1種の化合物を使用して得られるグラフト共重合体（I）であることを特徴とする請求項1に記載のゴム変性スチレン系樹脂組成物。

【請求項3】 樹脂成分（I I I）100質量部に対して、さらに紫外線吸収剤0.02～1質量部、ヒンダードアミン系光安定剤0.02～1質量部を含有することを特徴とする請求項1または2に記載のゴム変性スチレン系樹脂組成物。

【請求項4】 樹脂成分（I I I）100質量部当たり、さらに重量平均分子量が300, 000～8, 000, 000であり、かつ、スチレン系単量体及び／又は（メタ）アクリル酸エステル単量体から選ばれた少なくとも1種の単量体を必須成分とする高分子量重合体（I V）20質量部以下（但し、0は含まず）を含有することを特徴とする請求項1～3に記載のいずれかのゴム変性スチレン系樹脂組成物。

【請求項5】 請求項1～4に記載のいずれかのゴム変性スチレン系樹脂をカレンダー成形してなるシートまたはフィルム。

【請求項6】 請求項5に記載のシートまたはフィルムにアクリル系ラミネートフィルムをラミネートしたことを特徴とするシートまたはフィルム。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、カレンダー成形用ゴム変性スチレン系樹脂組成物およびカレンダー成形で得られるゴム変性スチレン系樹脂組成物のシート及び／

またはフィルムに関するものである。なお、本発明において、厚さ0.2mm以下の膜状体をフィルムと呼び、厚さ0.2mmを超えるものをシートとし、以後、シート及び／またはフィルムをシート状物と呼ぶことにする。

## 【0002】

【従来の技術】ABS樹脂等のゴム変性スチレン系樹脂は成形性、機械的特性、電気的性質、着色性、印刷特性、耐薬品性に優れ、射出成形、押出成形、異形押出、ブロー成形等の種々の成形法により、幅広い用途に利用されているが、ゴム変性スチレン系樹脂のシート状物は、従来、押出成形により製造されてきた。一方、環境問題の観点で塩化ビニル樹脂のシート状物からゴム変性スチレン系樹脂のシート状物への切り替えが進められようとしている。その際、従来の押出成形ではシート状物の厚み精度や生産性において課題があり、カレンダー成形による製造方法が提案されている。例えば、スチレン系樹脂に有機リン酸エステル（特開2000-154288公報）、ABS系樹脂にポリカプロラクトン（特開平8-311301号公報）、ABS系樹脂にアクリル酸系樹脂及び有機スズ系化合物（特開2000-129076号公報）を配合することにより、カレンダー成形時の問題であるロールからの剥離性、表面の平滑性やフローマークが改良されることが示されている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】これらの方法により得られるシート状物を壁紙等に使用する場合、ゴム変性スチレン系樹脂の特長の1つであった良好な印刷特性が損なわれたり、表面の傷付きや変色防止の為にラミネートするアクリル系ラミネートフィルムとの密着性が低下する課題が新たに提起されている。また、塩化ビニル樹脂に比較して、壁紙としての室内耐光性が不十分であったり、気密性のよい新築住宅での異臭の問題が残されている。

【0004】本発明は、カレンダー成形における加工性（ロール剥離性、表面の平滑性やフローマーク）に優れ、しかも、得られるシート状物が印刷特性及びアクリル系ラミネートフィルムとの密着性に優れるゴム変性スチレン系樹脂組成物およびそのゴム変性スチレン系樹脂組成物をカレンダー成形して得られるシート状物を提供するものである。さらには、室内耐光性にも優れ、密閉度の高い室内で使用した場合でも、臭気が抑制されたシート状物を提供するものである。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、ゴム変性スチレン系樹脂において、前記課題を解決すべく鋭意検討した結果、特定の加工助剤を配合することにより、カレンダー成形における加工性、得られるシート状物の印刷特性及びアクリル系ラミネートフィルムとの密着性にも優れることを見出し、本発明に到達したのである。ま

10

20

30

40

50

た、ゴム変性スチレン系樹脂を重合させる際、特定の連鎖移動剤を使用することにより、得られるシート状物の臭気が改善されこと、及び、特定の加工助剤にさらに紫外線吸収剤とヒンダードアミン系光安定剤を添加することにより、室内耐光性も改良できることを見出したのである。

【0006】すなわち、本発明は、以下の通りである。  
第一は、ゴム状重合体(Ia) 10~80質量部の存在下、スチレン系単量体 10~95質量%、シアン化ビニル系単量体及び(メタ)アクリル酸エステル単量体から選ばれた少なくとも1種の単量体 90~5質量%及び共重合可能な他の単量体 0~20質量%からなる単量体混合物(Ib) 90~20質量部を共重合してなるグラフト共重合体(I) 10~90質量%と、スチレン系単量体 10~95質量%、シアン化ビニル系単量体及び(メタ)アクリル酸エステル単量体から選ばれた少なくとも1種の単量体 90~0質量%及び共重合可能な単量体 0~60質量%からなるスチレン系共重合体(II) 90~10質量%からなる樹脂成分(III) 100質量部に対し、(A1)高級脂肪酸及び/又は高級脂肪酸塩 0.1~3.5質量部、(A2)(ジ)ペンタエリスリトール系エステル及び/又はソルビタン系エステル 0.01~5質量部、(A3)脂肪酸モノグリセリド及び/又は脂肪酸ジグリセリド 0.01~5質量部を必須成分とする加工助剤を含有することとを特徴とするゴム変性スチレン系樹脂組成物及びそのシート状物である。

【0007】第二は、連鎖移動剤として2,4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテン、ターピノーレン、ジペンテン、テルピネンから選ばれる少なくとも1種の化合物を使用して得られるグラフト共重合体(I)を使用することにより、異臭が抑制された第一の発明のゴム変性スチレン系樹脂組成物及びそのシート状物である。

【0008】第三は、グラフト共重合体(I) 10~90質量%とスチレン系共重合体(II) 90~10質量%からなる樹脂成分 100質量部に対して、さらに紫外線吸収剤 0.02~1質量部、ヒンダードアミン系光安定剤 0.02~1質量部を含有することとを特徴とする第一または第二の発明のゴム変性スチレン系樹脂組成物及びそのシート状物である。

【0009】第四は、グラフト共重合体(I) 10~90質量%とスチレン系共重合体(II) 90~10質量%からなる樹脂成分 100質量部当たり、重量平均分子量が300,000~8,000,000であり、かつ、スチレン系単量体及び/又は(メタ)アクリル酸エステル単量体から選ばれた少なくとも1種の単量体を必須成分とする高分子量重合体(IV) 20質量部以下(但し、0は含まず)を含有することとを特徴とする第一~三の発明のいずれかのゴム変性スチレン系樹脂組成物及びそのシート状物である。

【0010】次いで、本発明を詳細に説明する。まず、

本発明におけるグラフト共重合体(I)は、ゴム状重合体(Ia)の存在下にスチレン系単量体、シアン化ビニル系単量体及び(メタ)アクリル酸エステル単量体から選ばれた少なくとも1種の単量体及び必要に応じてこれと共重合可能な他のビニル単量体を加えた単量体混合物を公知の塊状重合、塊状懸濁重合、乳化重合及び溶液重合することにより得られる。もしくは、エポキシ基、無水マレイン酸基、アミノ基、オキサゾリニル基、メルカプト基、水酸基等の官能基を有するゴム状重合体とこれら官能基と反応する官能基を有するスチレン系樹脂とを熔融混練(リアクティブプロセス)させて得ることもできる。

【0011】グラフト共重合体(I)に使用されるゴム状重合体は、ガラス転移温度(Tg)が10℃以下であることが必要であり、10℃を超えると耐衝撃性が低下する。ゴム状重合体の例として、ポリブタジエン、ブタジエン-スチレンランダム共重合体、ブタジエン-スチレンブロック共重合体、ブタジエン-アクリロニトリル共重合体、ポリイソプレン、イソプレン-スチレン共重合体、クロロプレンゴム等のジエン系ゴム及び上記ジエン系ゴムを(部分)水素添加したゴム、イソブチレン-イソプレン共重合体、アクリル系ゴム、エチレン-プロピレン(ジエン成分)共重合体等が挙げられる。好ましくは、ポリブタジエン、ブタジエン-スチレンランダム共重合体、ブタジエン-スチレンブロック共重合体、エチレン-プロピレン(ジエン成分)共重合体である。

【0012】グラフト共重合体(I)中のゴム状重合体(Ia)の割合は、10~80質量%、好ましくは、20~75質量%、特に好ましくは、30~70質量%である。ゴム状重合体の含有量が10質量%未満では、耐衝撃性が低下し、一方、80質量%を超えると、耐熱性、外観性及び流動性の少なくとも1つの特性が損なわれる傾向がある。

【0013】グラフト共重合体(I)におけるゴム状重合体(Ia)はゴム変性スチレン系樹脂組成物中に、スチレン系単量体を必須成分とする連続相に分散しており、その分散粒子の体積平均粒子径は0.1~2.0μm、好ましくは、0.2~1.5μmであり、特に好ましくは、0.25~1.0μmである。なお、分散粒子の体積平均粒子径を0.2~0.4μm、特に0.25~0.35μmに調整し、連続相の屈折率と分散相の屈折率の差を0.05以下にすることにより、得られるシート状物の耐衝撃性を確保しつつ、透明性も向上させることができる。なお、分散粒子径はN,N-ジメチルホルムアミド(DMF)にグラフト共重合体(I)もしくはゴム変性スチレン系樹脂組成物を分散させて光散乱式粒度分布測定装置で測定した体積基準のメジアン径である。

【0014】グラフト共重合体(I)における単量体混合物(Ib)の質量割合は、スチレン系単量体:シアン

化ビニル単量体及び(メタ)アクリル酸エステル単量体から選ばれた少なくとも1種の単量体:共重合可能な単量体=10~95:90~5:0~20%、好ましくは、20~85:80~15:0~15%、特に好ましくは、30~75:70~25:0~10%である。スチレン系単量体の割合が、10質量%未満になると、成形性、耐熱性、弾性率の少なくとも1つの特性が損なわれる。逆に、スチレン系単量体の割合が95質量%を越えると、耐衝撃性や耐薬品性が損なわれる。グラフト共重合体(I)においてシアン化ビニル単量体の使用は耐衝撃性、耐白化性や耐薬品性を向上させ、(メタ)アクリル酸エステル単量体の使用は透明性や耐傷付き性を向上させる効果がある。勿論、シアン化ビニル単量体と(メタ)アクリル酸エステル単量体とを併用してもよい。

【0015】グラフト共重合体(I)に使用されるスチレン系単量体としてはスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエン、*t*-ブチルスチレン、ハロスチレン、スチレンスルホン酸ナトリウム、インデン、アセナフチレン、ビニルナフタレン、ビニルアントラセン等が挙げられ、好ましくは、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレンである。これらスチレン系単量体は、単独でもよいが二種類以上を併用してもよい。

【0016】また、グラフト共重合体(I)において使用されるシアン化ビニル単量体として、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、フマロニトリル、 $\alpha$ -クロロアクリロニトリル等が挙げられるが、好ましくは、アクリロニトリル、メタクリロニトリルである。また、(メタ)アクリル酸エステル単量体として、メチルアクリル酸エステル、エチルアクリル酸エステル、ブチルアクリル酸エステル、2-エチルヘキシルアクリル酸エステル等のアクリル酸エステル単量体、メチルメタクリル酸エステル、エチルメタクリル酸エステル、ブチルメタクリル酸エステル、シクロヘキシルメタクリル酸エステル等のメタクリル酸エステル単量体があげられるが、好ましくは、ブチルアクリル酸エステルやメチルメタクリル酸エステルである。必要に応じて使用できる共重合可能な他のビニル単量体としては、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸モノメチル及びフマル酸モノメチル等の単官能の不飽和カルボン酸単量体、アクリル酸アミドやメタクリル酸アミド等の不飽和カルボン酸アミド単量体、マレイミド、N-メチルマレイミド、N-エチルマレイミド、N-プロピルマレイミド、N-ヘキシルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド、N-フェニルマレイミド、N-(4-ヒドロキシフェニル)マレイミド、N-(アルキル置換フェニル)マレイミド等の不飽和ジカルボン酸イミド単量体、マレイン酸、イタコン酸、シトラコン酸及びアコニット酸等の不飽和ジカルボン酸無水物及びグリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、ビニルグリシジルエーテル、アリルグリ

シジルエーテル、グリシジルシナメート、メタアリルグリシジルエーテル、N-{4-(2,3-エポキシプロポキシ)-3,5-ジメチルベンジル}アクリルアミド、N-{4-(2,3-エポキシプロポキシ)-3,5-ジメチルベンジルメタクリルアミド等のエポキシ基を含有するビニル単量体等が挙げられるが、好ましくは、アクリル酸、メタクリル酸、N-フェニルマレイミド、マレイミド、マレイン酸無水物及びグリシジルメタクリレート等のビニル単量体である。勿論、これらの2種類以上のビニル単量体を併用してもよい。

【0017】エポキシ基、無水マレイン酸基、アミノ基、オキサゾリニル基、メルカプト基、水酸基等の官能基を有するゴム状重合体との熔融混練(リアクティブプロセス)に使用できる官能基を有するスチレン系樹脂とは、スチレン系単量体:シアン化ビニル単量体及び(メタ)アクリル酸エステル単量体から選ばれた少なくとも1種の単量体:官能基を有する単量体:官能基を持たない共重合可能な単量体=10~95:4.9~89.9:0.1~10:0~20%、好ましくは、20~85:14.8~79.8:0.2~8:0~15%、特に好ましくは、30~75:24.7~69.7:0.3~5:0~10%である。スチレン系単量体の割合が、10質量%未満になると、成形性、耐熱性、弾性率の少なくとも1つの特性が損なわれる。逆に、スチレン系単量体の割合が95質量%を越えると、耐衝撃性や耐薬品性が損なわれる。官能基を有するスチレン系樹脂に使用できるスチレン系単量体、シアン化ビニル単量体及び(メタ)アクリル酸エステル単量体は、前述の単量体混合物(Ib)で例示したものでよく、官能基を有する単量体としては、前述の単量体混合物(Ib)において例示した単官能の不飽和カルボン酸単量体、不飽和ジカルボン酸及びエポキシ基を含有するビニル単量体や、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート及びヒドロキスチレン等の水酸基を含有する単量体、2-ビニルピリジン、4-ビニルピリジン、4-ビニルイミダゾール、N-ビニルイミダゾール、N-ビニルベンズイミダゾール及びp-アミノスチレン等のアミノもしくはイミノ基を含有する単量体、ビニルオキサゾリン等のオキサゾリニル基含有の単量体、2-テトラヒドロピラニル4'-ビニルフェニルチオエーテルや4-ビニルフェニルチオアセテート等のチオール基を保護した単量体(共重合後、加水分解しチオール基を有する共重合体に変性できる)が挙げられる。また、官能基を持たない共重合可能な単量体としては、前述の単量体混合物(Ib)において示された不飽和カルボン酸アミド単量体及び不飽和ジカルボン酸イミド単量体等が挙げられる。

【0018】本発明におけるグラフト共重合体(I)のメチルエチルケトン可溶分の重量平均分子量が7000

0~180000、好ましくは75000~160000、特に好ましくは80000~150000である。メチルエチルケトン可溶分の重量平均分子量が70000未満のグラフト共重合体は、耐衝撃性が低下する傾向がある。一方、180000を超えると得られるシート状物の光沢等の外観性が低下する傾向が現れる。

【0019】本発明のゴム変性スチレン系樹脂組成物を壁紙用シート状物として使用する場合、気密性の良い家屋においても、異臭の問題が発生しないように、グラフト共重合体(I)のメチルエチルケトン可溶分の分子量調節のための連鎖移動剤として、アルキルメルカプタン、チオグリコール酸エステル、メルカプトプロピオン酸エステル等の硫黄系連鎖異動剤の代わりに、2, 4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテン、ターピノール、ジペンテン、テルピネン、特に2, 4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテンを使用することが好ましい。

【0020】つぎに、本発明におけるスチレン系共重合体(II)について説明する。スチレン系共重合体(II)における各単量体の質量割合はスチレン系単量体：シアン化ビニル単量体及び(メタ)アクリル酸エステル単量体から選ばれた少なくとも1種の単量体：共重合可能な他の単量体=10~95：90~0：0~60

(%)、好ましくは、20~85：80~0：0~55(%)、特に好ましくは25~80：75~10：0~53である。スチレン系単量体の割合が、10質量%未満になると、成形性、耐熱性、耐衝撃性の少なくとも1つの特性が損なわれる。逆に、95質量%を越えると、耐衝撃性、耐白化性や耐薬品性が損なわれる傾向がある。本発明のスチレン系共重合体(II)はこれらの単量体混合物を公知の塊状連続重合、塊状懸濁重合、乳化重合、懸濁重合及び溶液重合等で重合させて得ることができる。

【0021】スチレン系共重合体(II)に使用されるスチレン系単量体、シアン化ビニル単量体、(メタ)アクリル酸エステル単量体及び共重合可能な他の単量体はグラフト共重合体(I)において例示されたスチレン系単量体、(メタ)アクリル酸エステル単量体及び共重合可能な他の単量体でよく、いずれの単量体も単独又は2種類以上併用して用いることができる。耐衝撃性、耐白化性や耐薬品性を特に向上させる場合はシアン化ビニル単量体を、透明性や制振性を重視する場合は(メタ)アクリル酸エステル単量体を、耐熱性が特に必要ならば不飽和カルボン酸単量体、不飽和ジカルボン酸無水物及び不飽和ジカルボン酸イミド単量体を共重合させることが望ましい。

【0022】スチレン系共重合体(II)の具体例としては、スチレン/メタクリル酸メチル共重合体、 $\alpha$ -メチルスチレン/アクリロニトリル共重合体、スチレン/アクリロニトリル共重合体、スチレン/アクリロニトリル

ル/メタクリル酸メチル共重合体、スチレン/N-フェニルマレイミド共重合体、スチレン/N-フェニルマレイミド/アクリロニトリル共重合体、スチレン/N-フェニルマレイミド/無水マレイン酸共重合体、スチレン/N-フェニルマレイミド/メタクリル酸メチル共重合体等である。

【0023】スチレン系共重合体(II)の重量平均分子量は80000~200000、好ましくは90000~180000、特に好ましくは100000~170000である。80000未満の場合、耐衝撃性や耐薬品性が低下する傾向があり、200000を超えると、フィルムまたはシートの外観性が低下する。

【0024】グラフト共重合体(I)とスチレン系共重合体(II)との質量比は10~90：90~10、好ましくは15~80：85~20、特に好ましくは20~70：80~30である。(I)成分の割合が10未満では、耐衝撃性や耐薬品性が低下し、逆に、90を超えると耐熱性や外観性が低下する欠点が見られる。

【0025】本発明において、グラフト共重合体(I)とスチレン系共重合体(II)からなる樹脂成分(II)100質量部あたり、他の熱可塑性樹脂0~100質量部併用することもできる。併用することができる熱可塑性樹脂の例として、ポリメチルメタクリレート、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリシクロヘキサジメチレンテレフタレート、UPポリマー、液晶性ポリエステル、6-ナイロン、6, 6-ナイロン、ナイロンMXD6が挙げられる。耐傷付き性、制振性、透明性等を向上させたい場合はポリメチルメタクリレート、耐熱性、耐衝撃性、難燃性等を高めたい場合はポリカーボネート、UPポリマーが望ましい。

【0026】次に、本発明に使用する加工助剤について説明する。まず、(A1)高級脂肪酸及び/又は高級脂肪酸塩における高級脂肪酸は、炭素数10以上、好ましくは12以上を有する脂肪族及び脂環族のカルボン酸を意味することとする。具体的には、ラウリル酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、ヒドロキシステアリン酸、ベヘニン酸、モンタン酸、ロジン酸、不均化ロジン酸、エルカ酸、リシノール酸、アセチルリシノール酸等が挙げられ、好ましくはステアリン酸、オレイン酸、ヒドロキシステアリン酸、モンタン酸、不均化ロジン酸である。

【0027】また、高級脂肪酸塩とは、これら高級脂肪酸の金属塩であり、金属としては亜鉛、カルシウム、マグネシウム、アルミニウム、バリウム、鉛、リチウム、カリウム、ナトリウム等があげられ、好ましくは亜鉛、カルシウム、マグネシウムである。これらの高級脂肪酸及び/又は高級脂肪酸塩は、単独でもよいが2種以上を併用してもよい。これら高級脂肪酸及び/又は高級脂肪酸塩はグラフト共重合体(I)を乳化重合で製造する場

合、ラテックスの析出条件で高級脂肪酸と高級脂肪酸塩の比率を制御することができるが、混練時にさらに添加することもできる。リアクティブプロセッシングでグラフト共重合体 (I) を製造する場合、高級脂肪酸及び／又は高級脂肪酸塩を混練時に添加すればよい。得られるシート状物の透明性を重視する場合、高級脂肪酸／高級脂肪酸塩の質量比  $\geq 1/2$ 、さらに好ましくは質量比  $\geq 1/1$  である。勿論、高級脂肪酸及び／又は高級脂肪酸塩は、単独でもよいが 2 種類以上併用してもよい。

【0028】(A2) (ジ) ペンタエリスリトール系エステル及び／又はソルビタン系エステルにおける (ジ) ペンタエリスリトール系エステルとしては、ペンタエリスリトールトリステアレート、ペンタエリスリトールテトラオレート、ジペンタエリスリトールヘキサステアレート、(ジ) ペンタエリスリトールと脂肪酸および／または二塩基酸とのエステル (例えば、ペンタエリスリトール・マレイン酸・ジステアリン酸テトラエステル) が挙げられ、ソルビタン系エステルとしては、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンセスキオレート、ソルビタントリオレート、ソルビタントリステアレート等のソルビタンと脂肪酸とのエステルや、これらソルビタンと脂肪酸とのエステルにさらにエチレンオキシドを付加させた化合物が挙げられる。なお、脂肪酸とは、酢酸、プロピオン酸及び前述の高級脂肪酸等である。また、二塩基酸としては、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、フマル酸、マレイン酸、アゼライン酸、フタル酸、テトラヒドロフタル酸等が挙げられる。好ましくは、(ジ) ペンタエリスリトールのアジピン酸と高級脂肪酸との混合エステル、ペンタエリスリトール・マレイン酸・ジステアリン酸テトラエステル、ソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリステアレートである。勿論、(ジ) ペンタエリスリトール系エステル及び／又はソルビタン系エステルは単独でも、2 種類以上でも使用することができる。

【0029】(A3) 脂肪酸モノグリセリド及び／又は脂肪酸ジグリセリドとしては、グリセリンモノステアレート、グリセリンモノパルミテート、グリセリンモノベヘネート、グリセリンモノリシノレート、グリセリンモノヒドロキシステアレート、グリセリンモノオレート等の脂肪酸モノグリセリド、グリセリンセスキパルミテート、グリセリンセスキステアレート等の脂肪酸セスキグリセリド、グリセリンジステアレート、グリセリンジオレート、グリセリンジベヘネート、グリセリンジヒドロキシステアレート等の脂肪酸ジグリセリド、ジグリセリンジステアレート、ジグリセリントリラウレート、ジグリセリンモノオレート等のジグリセリンの脂肪酸エステルが挙げられる。好ましくは、グリセリンモノステアレート、グリセリンモノヒドロキシステアレート、グリセ

リンセスキパルミテート、グリセリンジヒドロキシステアレート、ジグリセリンジステアレート等である。勿論、脂肪酸モノグリセリド及び／又は脂肪酸ジグリセリドは単独でもよいが、2 種類を併用することもできる。

【0030】本発明者の必須の加工助剤である (A1) 高級脂肪酸及び／又は高級脂肪酸塩の少なくとも 1 種の加工助剤、(A2) (ジ) ペンタエリスリトール系エステル及び／又はソルビタン系エステルの少なくとも 1 種の加工助剤、(A3) 脂肪酸モノグリセリド及び／又は脂肪酸ジグリセリドの少なくとも 1 種の加工助剤の各配合割合は、グラフト共重合体 (I) とスチレン系共重合体 (II) からなる樹脂成分 (III) 100 質量部当たり、(A1) 0.1~3.5 質量部、(A2) 0.01~5 質量部、(A3) 0.01~5 質量部、好ましくは (A1) 0.2~3.3 質量部、(A2) 0.03~4 質量部、(A3) 0.03~4.5 部、特に好ましくは (A1) 0.3~3 質量部、(A2) 0.05~3 質量部、(A3) 0.05~4 質量部である。

【0031】(A1) 成分が 0.1 質量部未満であったり、(A2) 成分もしくは (A3) 成分のいずれか 1 成分でも 0.01 質量部未満の場合、カレンダー加工時のロール剥離性が不十分になったり、得られるシート状物の表面の平滑性の低下やフローマークの発生が多くなる傾向が見られる。一方、(A1) 成分が 3.5 質量部を超えると、ロールにプレートアウト物が付着しやすく、得られるシート状物の表面性が低下したり、印刷特性やアクリル系ラミネートフィルムとの密着性が損なわれ易くなり、(A2) もしくは (A3) のいずれか 1 成分でも 5 質量部を超えると、ロールにプレートアウト物が付着しやすく、得られるシートまたはフィルムの表面性が低下したり、耐熱性が低下する短所が現れる。

【0032】本発明において、(A1)、(A2) 及び (A3) 以外のその他の加工助剤を併用することもできるが、その他の加工助剤の配合量は 1 質量部未満、好ましくは 0.8 質量部未満、特に好ましくは 0.5 質量部未満である。その他の加工助剤の配合量が 1 質量部以上の場合、得られるシート状物の印刷特性やアクリル系ラミネートフィルムとの密着性が損なわれる傾向が現れる。

【0033】その他の加工助剤としては、アミド系滑剤、ポリエチレングリコール系エステル、脂肪酸トリグリセリド、単官能アルコール系エステル、脂肪族炭化水素系滑剤、有機燐化合物等が挙げられる。具体例として、ステアリン酸アミド、オレイン酸アミド、ベヘニン酸アミド、N, N'-メチレンビス (ステアリン酸アミド)、N, N'-エチレンビス (ステアリン酸アミド)、オキシステアリン酸アミド、エルカ酸アミド等のアミド系滑剤、ポリエチレングリコールモノラウレート、ポリエチレングリコールモノステアレート、ポリエチレングリコールジラウレート、ポリエチレングリコー



ルジステアレート、ポリオキシエチレングリセリンオレイン酸エステル、ポリオキシエチレングリセリンステアリン酸エステル、ポリオキシエチレンヒマシ油、ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油、ポリオキシエチレンソルビトールオレイン酸エステル等のポリエチレングリコール系エステル、グリセリントリステアレート、グリセリントリオレート、グリセリントリヒドロキシステアレート等の脂肪酸トリグリセリド、オレイン酸ブチル、アセチルリシノール酸メチル、ステアリン酸ブチル、ヒドロキシステアリン酸メチル、コハク酸ジイソデシル、アジピン酸ジイソブチル、アジピン酸ジオクチル、アジピン酸ジイソデシル、アゼライン酸ジオクチル、セバシン酸ジブチル、セバシン酸ジオクチル、テトラヒドロフタル酸ジオクチル等の単官能アルコール系エステル、流動パラフィン、マイクロクリスタリンワックス、酸化ポリエチレンワックス、ポリエチレンワックス等の脂肪酸炭化水素系滑剤が挙げられる。

【0034】その他の加工助剤としての有機燐化合物としては、モノラウリルハイドロゲンホスファイト、モノオレイルハイドロゲンホスファイト、モノステアリルハイドロゲンホスファイト、モノニルフェニルハイドロゲンホスファイト、トリデシルポリオキシエチレンハイドロゲンホスファイト等の第1級ホスファイト、ジ-2-エチルヘキシルハイドロゲンホスファイト、ジラウリルハイドロゲンホスファイト、ビス(トリデシル)ハイドロゲンホスファイト、ジオレイルハイドロゲンホスファイト、ジフェニルハイドロゲンホスファイト、ビス(デシルポリオキシエチレン)ハイドロゲンホスファイト等の第2級ホスファイト、ジフェニル亜ホスフィン酸、ジトリル亜ホスフィン酸、ジドデシルフェニル亜ホスフィン酸、ジナフチル亜ホスフィン酸等のジアリール亜ホスフィン酸、ドデシル亜ホスホン酸、オレイル亜ホスホン酸、フェニル亜ホスホン酸、トリル亜ホスホン酸等の亜ホスホン酸、フェニル亜ホスホン酸モノ(2-ヒドロキシエチル)、フェニル亜ホスホン酸モノラウリル、フェニル亜ホスホン酸モノフェニル、トリル亜ホスホン酸モノオレイル、フェニル亜ホスホン酸モノ(オクチルフェニルポリオキシエチレン)等の亜ホスホン酸モノアルキル、フェニルホスフィン酸ドデシル、フェニルホスフィン酸フェニル、フェニルホスフィン酸(2-ヒドロキシエチル)、トリルホスフィン酸デシルポリオキシエチレン等のホスフィン酸エステル、オクチルポリオキシエチレンリン酸エステル、ドデシルポリオキシエチレンリン酸エステル、トリデシルポリオキシエチレンリン酸エステル等のリン酸エステル、9, 10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナンズレン-10-オキサイド(以下HCAと略す)、1-メチル-HCA、1-クロル-HCA、1, 3-ジクロル-HCA、1, 3, 7-トリメチル-HCA、1-ターシャリーブチル-HCA、1-シクロヘキシル-HCA、3-フェ

ニル-HCA、3-シアノ-HCA等の環状有機燐化合物が挙げられる。勿論、その他の加工助剤は2種以上を併用することもできる。

【0035】本発明のゴム変性スチレン系樹脂組成物やそのシート状物に高度な室内耐光性を向上させたい場合、紫外線吸収剤及びヒンダードアミン系光安定剤を添加するのが好ましく、その添加量は樹脂成分(111)100質量部当たり、それぞれ0.02~1質量部ずつ、特に0.08~0.5質量部ずつが好ましい。紫外線吸収剤もしくはヒンダードアミン系光安定剤は1質量部を超えると、カレンダー加工時にプレートアウトしたり、シート状物を長期使用した際ブリードアウトしやすい欠点が現れ易くなる。

【0036】本発明における紫外線吸収剤として、2-(5'-メチル-2'-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(5'-t-ブチル-2'-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ビス(α, α-ジメチルベンジル)フェニル)ベンゾトリアゾール、2-(3', 5'-ジ-t-ブチル-2'-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(3'-t-ブチル-5'-メチル-2'-ヒドロキシフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(3', 5'-ジ-t-ブチル-2'-ヒドロキシフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(3', 5'-ジ-t-アミル-2'-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-[3'-(3'', 4'', 5'', 6''-テトラヒドロ-フタルイミドメチル)-5'-メチル-2'-ヒドロキシフェニル]ベンゾトリアゾール、2, 2'-メチレンビス[4-(1, 3, 3-テトラメチルブチル)-6-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)フェノール]等のベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、2-エトキシ-2'-エチル蓚酸ビスアニリド、2-エトキシ-5-t-ブチル-2'-エチル蓚酸ビスアニリド及び2-エトキシ-4'-イソデシルフェニル蓚酸ビスアニリド等の蓚酸アニリド系紫外線吸収剤、2-ヒドロキシ-4-n-オクトキシベンゾフェノン、2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシ-5-スルホベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシ-4, 4'-ジメトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシ-2'-カルボキシベンゾフェノン等のベンゾフェノン系紫外線吸収剤、フェニルサリシレート、p-t-ブチルフェニルサリシレート、p-オクチルフェニルサリシレート等のサリチル酸系紫外線吸収剤、2-エチルヘキシル-2-シアノ-3, 3'-ジフェニルアクリレート、エチル-2-シアノ-3, 3'-ジフェニルアクリレート等のシアノアクリレート系紫外線吸収剤等が挙げられる。好ましくは、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤及び蓚

酸アニリド系紫外線吸収剤、特に好ましくは、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤である。

【0037】本発明におけるヒンダードアミン系光安定剤の具体例としては、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)セバケート、コハク酸ジメチル・1-(2-ヒドロキシエチル)-4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン重縮合物、ポリ〔〔6, (1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)アミノ-1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジイル〕〔(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ〕ヘキサメチレン〔(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ〕〕及び1-[2-{3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシ}エチル]-4-[3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシ]-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)(4-メトキシフェニル)メチレン-マロネート等がある。

【0038】グラフト共重合体(I)およびスチレン系共重合体(II)からなる樹脂成分(III)100質量部当たり、重量平均分子量が300, 000~8, 000, 000であり、かつ、スチレン系単量体及び/又は(メタ)アクリル酸エステル単量体から選ばれた少なくとも1種の単量体を必須成分とする高分子量重合体(IV)20質量部以下(但し、0は含まず)を含有させることにより、カレンダー加工時のロール剥離性がより安定化し、得られるシート状物にエアマーク、ネッキングや厚みムラの発生が殆ど見られず、ロングラン作業性が一層良くなる。

【0039】本発明のゴム変性スチレン系樹脂組成物をカレンダー成形して得られるシート状物は、真空成形、プラグアシスト成形、圧空成形、真空圧空成形、圧縮成形、先端拡張法、固相圧空成形等の熱成形加工により、種々の形状の成形体を得ることができる。特に、樹脂成分(III)100質量部当たり、重量平均分子量が300, 000~8, 000, 000であり、かつ、スチレン系単量体及び/又は(メタ)アクリル酸エステル単量体から選ばれた少なくとも1種の単量体を必須成分とする高分子量重合体(IV)20質量部以下(但し、0は含まず)を含有させることにより、深絞りの成形体でも、偏肉が少なく、金型転写性の良好な成形体を得ることができる。重量平均分子量が300, 000~8, 000, 000の(共)重合体の組成は、グラフト共重合体(I)およびスチレン系共重合体(II)からなる樹脂成分との親和性や屈折率を考慮して決めることにより、得られる成形体の靱性や透明性を確保できる。また、重量平均分子量が300, 000未満の場合、深絞り成形の際に偏肉の改良効果が乏しく、逆に、重量平均

分子量が8, 000, 000を超えたり、添加量が20質量部を超えると、熔融粘度が大きくカレンダー成形温度の上昇や真空成形の際、成形サイクルの延長が必要となるので好ましくない。

【0040】本発明のゴム変性スチレン系樹脂組成物は、グラフト共重合体(I)とスチレン系共重合体(II)を必須成分とする樹脂成分(III)に、(A1)、(A2)及び(A3)を必須成分とする加工助剤を配合及び/または混練して得ることができる。配合方法としては、ヘンシェルミキサー、Vブレンダー等のブレンダーにより樹脂成分と(A1)~(A3)成分をドライブレンドする方法でもよく、あるいは、グラフト共重合体(I)もしくはスチレン系共重合体(II)の重合開始前、重合反応中、重合後にこれらの添加剤を配合する方法でもよい。また、混練方法としては特に制限はないが、たとえばバンバリーミキサー、コニーダー、単軸押出機、二軸押出機等の公知の混練機でゴム変性スチレン系樹脂に練り込ませる方法が挙げられ、勿論、これらの混練機に引き続いて連続してカレンダー成形してもよい。

【0041】本発明のゴム変性スチレン系樹脂組成物をカレンダー成形して得られるシート状物は、壁紙、銘板、食品や電子部品の包装材・トレー・キャリアテープ、プリスターバック、冷蔵庫内箱、カバン、ルーフトランク、家具類・事務用品・運動用品等の保護シート・加飾シート・表皮として使用される。また、本発明のゴム変性スチレン系樹脂組成物は、カレンダー成形の他、射出成形、押出成形、圧縮成形、真空成形等の方法により各種成形体に成形することができる。

【0042】また、本発明のゴム変性スチレン系樹脂組成物には、これまでに説明した本発明を構成する添加剤以外の第3級ホスファイトやフェノール系等の酸化防止剤、耐候剤、可塑剤、着色剤、帯電防止剤、防黴剤、抗菌剤、鉱油、難燃剤等の添加剤を本発明のゴム変性スチレン系樹脂組成物の性能を損なわない範囲で配合してもよい。配合する時期については、重合開始前、重合反応途中、重合体の後処理、重合体の造粒、成形、加工等の任意の段階を適宜選ぶことができる。

【0043】なお、本発明のゴム変性スチレン系樹脂組成物からなるシート状物にラミネートすることができるアクリル系ラミネートフィルムとしては、メタクリル酸エステル単量体50~99質量%と、アクリル酸エステル単量体1~50質量%と、これらと共重合可能な他のビニル単量体0~49質量%とからなるアクリル系重合体(B1)0~95質量%、アクリル酸エステル35~99.9質量%と、これと共重合可能な他のビニル単量体0~64.9質量%と、共重合性の架橋性単量体0.1~10質量%とからなる単量体混合物を重合して得られる一層以上の構造を有する弾性共重合体100質量部の存在下に、メタクリル酸エステル単量体50~100質



量%と、これと共重合可能な他のビニル単量体 0~50 質量%からなる単量体または単量体混合物 10~200 質量部を重合させることにより得られるゴム含有アクリル系重合体 (B2) 5~100 質量%を含有するアクリル樹脂 (B) 及び必要ならば、さらにチタン酸カリウムやホウ酸アルミニウム等の針状無機物、マイカやタルク等の無機または有機架橋剤、可塑剤を含有するアクリル系ラミネートフィルムが挙げられる。

【0044】アクリル系重合体 (B1) やゴム含有アクリル系重合体 (B2) に使用されるメタクリル酸エステル単量体、アクリル酸エステル単量体及び共重合可能な他のビニル単量体は、グラフト共重合体 (I) で例示されたものでよい。共重合性の架橋性単量体の例としては、エチレングリコールジメタクリレート、ブタンジオールジメタクリレート、アクリル酸アリル、メタクリル酸アリル、フタル酸ジアリル、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、ジビニルベンゼン、マレイン酸ジアリル、トリメチロールトリアクリレート、アリルシンナメート等が挙げられる。

【0045】このようなアクリル系ラミネートフィルムは通常のラミネート方法で本発明のゴム変性スチレン系樹脂組成物やシート状物にラミネートできるが、50~220℃で熱ラミネーションを行うことが好ましい。

【0046】

【実施例】次に実施例をもって本発明を更に説明するが、本発明はこれらの例に限定されるものではない。なお、本発明記載の部及び比は特に記載がなければ、いずれも質量基準で示したものである。

【0047】以下に実施例及び比較例において使用したグラフト共重合体 (I)、スチレン系共重合体 (I I)、添加剤等を示す。

【0048】＜ジエン系ゴムラテックスの製造＞オートクレーブにステアリン酸カリウム 2.0 部、過硫酸カリウム 0.1 部、酢酸ナトリウム 0.2 部を溶解した水を 200 部仕込み、更にジビニルベンゼン 0.08 部を添加した。次いで、ブタジエン 100 部を圧入し、65℃にて 30 時間攪拌して重合を行った。30 時間経過後、未反応のブタジエンを除去し、ゴムラテックスを得た。得られたゴムラテックスを米国マントンゴーリン社製の型式 15M8TBA ホモジナイザーに供給し、固形分濃度 28%、重量平均粒子径 0.35 μm の肥大処理ゴムラテックス (PBdLx) を得た。

【0049】＜乳化重合法によるグラフト共重合体

(I) の製造＞オートクレーブにゴムラテックス (PBdLx) を固形分換算で 100 部を仕込み、次いで水 210 部、硫酸第一鉄 0.005 部、エチレンジアミン四酢酸四ナトリウム 0.01 部、ロンガリット 0.3 部を加え、窒素雰囲気下にて攪拌した。内容物を 60℃に保ち、アクリロニトリル 25 部、スチレン 75 部、t-ドデシルメルカプタン 0.6 部、ステアリン酸カリウム

3.0 部および t-ブチルパーオキシセテート 0.2 部からなる単量体混合物を 5 時間かけて上記ラテックス中に連続添加した。単量体混合物の添加終了後、クメンヒドロキシパーオキサイド 0.1 重量部添加し、更に 70℃にて 2 時間攪拌して重合を完結した。得られたラテックス (GFLx) を硫酸マグネシウムと硫酸の水溶液を注加し、95℃にて 3 分間攪拌し、脱水、水洗、乾燥してグラフト共重合体の粉末を得た。以下、GF1 と略す。

【0050】グラフト共重合体 GF1 において、t-ブチルパーオキシセテート 0.2 部及び t-ドデシルメルカプタン 0.6 部の代わりに、ジイソプロピルベンゼンヒドロパーオキサイド 0.4 部、2,4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテン 0.2 部で重合させた以外は、GF2 と同様にしてグラフト共重合体 GF2 を得た。

【0051】GF1 及び GF2 をプレス成形し、蛍光 X 線分析により、カリウムはいずれも 100 ppm 未満、マグネシウムはそれぞれ 340、360 ppm であった。また、GF1、GF2 をメタノール抽出後、液体クロマトグラフで定量した結果、ステアリン酸及びステアリン酸マグネシウム塩の合計は、いずれも 2.2% であった。

【0052】＜熔融混練法によるグラフト共重合体

(I) の製造＞エチレン含量 80 モル%のエチレン・プロピレン共重合体ペレットを 8.0 部、粉末状の無水マレイン酸を 0.11 部及び 2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルペルオキシ)ヘキサンを 0.008 部を窒素を流通したヘンシェルミキサーに仕込み、5 分間攪拌して均一にブレンドし、これを 40 mm φ 押出機 (窒素を流通、L/D=28、ダルメージ型) にて、ペレット状としたものである。シリンダー温度は、重合体温度が 240℃となるように調節して、無水マレイン酸変性ポリオレフィン系重合体を得た。この無水マレイン酸変性ポリオレフィン系重合体 30 部と懸濁重合により得られたスチレン、アクリロニトリル及びグリシジルメタクリレートの比が 74/25/1、重量平均分子量 108,000 であるエポキシ基含有 AS 樹脂 70 部とをヘンシェルミキサーで混合攪拌し、TEM35B 押出機 (東芝、2 軸同方向、L/D=36) にて、樹脂温度 265℃で押し出されペレット GF3 が得られた。なお、スクリーンは順送り、中立、逆送りのニーディングエレメント各々 3 個を 2 ヶ所のニーディングゾーンが 2 ヶ所に分割配置した構成である。

【0053】＜スチレン系共重合体 (I I) の製造＞アクリロニトリルとスチレンをそれぞれ 26 部と 74 部となるよう単量体混合液を調合した。また、溶媒としてはエチルベンゼンを使用し、重合開始剤として t-ヘキシルパーオキシイソプロピルカーボネートを使用した。エチルベンゼン 100 部に対し重合開始剤を 0.20 部お

よび連鎖移動剤として 2, 4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテン ( $\alpha$ -メチルスチレンダイマー) を 0.15 部となるように添加し、溶媒/開始剤/連鎖移動剤混合液とした。この単量体混合液および溶媒/開始剤/連鎖移動剤混合液を、内温 102℃ に保たれた内容積 7 リットルのダブルヘリカルリボン翼付きの反応器に、単量体混合液 1.33 kg/hr および溶媒/開始剤/連鎖移動剤混合液 0.40 kg/hr の割合で連続的に供給した。重合溶液は供給量と同重量だけポンプにより連続的に抜き出し、気液分離後の溶融ポリマー温度が 210℃ になるように予熱器で加熱し、30 torr に保たれたフラッシュタンクに送液し未反応モノマーと溶剤を気液分離後、ペレットとして回収した。このときの反応器出口の重合溶液中のポリマー分は約 62% であった。また、得られたペレットはアクリロニトリル 26%、重量平均分子量 139,000 であった。以下、AS と略す。

【0054】加工助剤、紫外線吸収剤、ヒンダードアミン系光安定剤、高分子量重合体 (IV) として、下記のものを使用した。

高級脂肪酸として、モンタン酸 (以下、WAXS と略す)

高級脂肪酸塩として、ステアリン酸カルシウム (以下、StCa と略す)

(ジ) ペンタエリスリトール系エステルとして、理研ビタミン株式会社製リケマール HT-10 (以下、HT と略す)

ソルビタン系エステルとして、花王株式会社製レオドル TW-S106 (以下、TWS と略す)

脂肪酸モノグリセリドとして、リケマール HC-100 (以下、HC1 と略す)

(1) カレンダー加工性：ロール剥離性

ロールに全く粘着せずに安定してシートが得られる	○
ロールに多少粘着するものの安定してシートが得られる	△
ロールに全ての樹脂が粘着しカレンダー成形不能である	×

とし、○～△を合格とする。

※ ※ 【0057】

(2) カレンダー加工性：外観性

ネッキング、エアーマーク、フローマーク、プレートアウトがなく、表面の平滑性に優れる	○
ネッキング、エアーマーク、フローマーク、プレートアウトのいずれかが若干発生する	△
ネッキング、エアーマーク、フローマーク、プレートアウトのいずれかの発生頻度が高く、成形不能である	×

とし、○～△を合格とする。

【0058】(3) 室内耐光性： $\Delta YI$

カレンダー成形で得られたシートを、サンシャインウェザーメーター (スガ試験機 (株) WEL-SUN-HCE) を用いて、雰囲気温度 63℃、降雨無しで 24 時間照射し、引き続いて恒温恒湿槽 70℃×95% RH の条件で 24 時間静置した後、JIS K-7103 に準拠★50

\* 脂肪酸ジグリセリドとして、リケマール HC-200 (以下、HC2 と略す)

アミド系滑剤として、花王株式会社製カオーワックス EBP (以下、EBP と略す)

単官能アルコール系エステルとして、花王株式会社製エキセパール BS (以下、BS と略す)

有機燐化合物として、昭島化学工業社製 No. 1737 (以下、PHS と略す)

紫外線吸収剤として、チバ・ガイギー社製チヌビン P (以下、TP と略す)

ヒンダードアミン系光安定剤として、三共株式会社製サノール LS-770 (以下、LS と略す)

高分子量重合体 (IV) として、三菱レイヨン社製 L-1000 (重量平均分子量  $270 \times 10^4$ 、以下、ACL と略す)

【0055】実施例 1～22、比較例 1～8

表 1～3 に示す量を配合し、ヘンシェルミキサーで均一に分散させた後、TEM35B 押出機 (東芝、2 軸同方向、 $L/D=36$ ) にて、樹脂温度 210℃ で押出してペレット化した。なお、スクリュウは順送り 2 個、中立 1 個、逆送り 1 個のニーディングエレメントのニーディングゾーンを 2 ケ所に分割配置した構成である。このペレットを単軸押出機で溶融し、連続的にカレンダー成形機 (西村工機鋼社製 8 インチ 4 本ロール逆 L 型) を用いてロール温度 195℃ にて厚さ 0.2 mm のシートを得た。カレンダー成形時の加工性、得られたシートの外観性、耐変色性、印刷特性及び臭気等を下記のように測定し、得られた結果を表 1～3 に示す。

【0056】本発明において実施した各物性値の測定方法、および評価基準を以下に説明する。

★して YI (黄色度) を測定する。照射前の YI<sub>0</sub> (初期の黄色度) に対する黄変度を下記式により算出する。

$$\Delta YI = YI - YI_0$$

【0059】(4) 印刷特性：濡れ指数

濡れ指数 (単位:  $\mu N/cm$ ) を JIS K-6768 に準拠して測定し、以下の○～△を合格とする。

濡れ指数  $\geq 350$  ○  
 $320 \leq$  濡れ指数  $< 350$  △  
 濡れ指数  $< 320$  ×

## 【0060】(5) 臭気

バルブ付の密閉できる内容積1リットルのステンレス容器の中の空気を新鮮な空気に入れ替えた後、実施例や比較例のペレット100gを入れ、密閉後、50℃で7日間、恒温槽に静置した。室温に冷却後、バルブを徐々に解放しながら、臭いをかぎ判定した。

不快臭は全くない ○  
 若干、不快な異臭がする △  
 異臭がする ×

## 【0061】(6) 重量平均分子量

ゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) 装置を用い、次\*

\* の条件で測定したもので、分子量はポリスチレン換算値である。

装置；東ソー（株）製、「SYSTEM-21」

カラム；PL gel MIXED-B

温度；40℃

溶媒；テトラヒドロフラン

検出；RI

濃度；0.2質量%

注入量；100 $\mu$ l

10 検量線；標準ポリスチレン (Polymer Laboratories社製) を使用

【0062】

【表1】

実施例	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
グラフト共重合体 (I) 種類	GF2	GF2	GF2	GF2	GF2	GF2	GF2	GF2	GF2	GF1	GF1
グラフト共重合体 (I) 種類	50	50	50	50	50	50	50	50	40	40	15
ポリ系共重合体 (II) AS量	50	50	50	50	50	50	50	50	60	60	25
(IV) 成分ACL量	2	2	2	2	2	2	1	0	3	3	3
グラフト共重合体 (I) に含まれる (A1)	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	0.9	0.9	0.9
(A1) WAXS							1				
(A1) SiCa						0.5					
(A2) HT	2	1	3		0.2	2	2	2	2	2	2
(A2) TWS				2	0.8						
(A3) HCl	2	3	1		2	2	2	2	2	2	2
(A3) HC2				2	1						
TP	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
LS	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
ローレル剥離性	○	○	○	○	○	○	○	△	○	○	○
外観性	○	○	○	○	○	○	○	△	○	○	○
室内耐光性 : $\Delta YI$	6.8	6.5	7.0	6.3	6.6	8.2	7.6	7.4	6.3	6.9	6.7
印刷特性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
臭気	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	△

【0063】

【表2】

実施例	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
グラフト共重合体 (I) 種類	GF3	GF3	GF2	GF2	GF2	GF2	GF2	GF2	GF2	GF2	GF2
量	80	80	40	40	40	40	40	40	40	40	40
対シ系共重合体 (II)											
AS	20	20	60	60	60	60	60	60	60	60	60
(IV) 成分ACL量	2	2	3	3	3	3	3	3	3	3	3
グラフト共重合体 (I) に含まれる (A1)	0	0	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9
(A1) WAXS	1	2.2									
(A1) SiCa	1	1									
(A2) HT	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0.04	2
(A2) TWS	1	1	1	1	1	1	1	1	1	2.8	1
(A3) HC1	2	1	1	1	1	1	1	3	1	2	0.04
(A3) HC2	1.5	1	1	1	1	1	1	1.7	1	1	
その他の加工助剤			EBP	EBP	B S	B S	PHS				
種類			0.3	0.8	0.4	0.7	0.4				
TP	0.2	0.2	0	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
LS	0.2	0.2	0	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
ロール剥離性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△
外観性	○	○	○	△	○	△	○	△	△	△	△
室内耐光性 : ΔYI	2.9	3.1	30.9	7.7	7.3	7.0	6.8	6.9	6.8	7.3	7.2
印刷特性	○	△	○	△	○	△	○	○	○	○	○
臭気	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
評価結果											

[0064]

【表3】

比較例		1	2	3	4	5	6	7	8
配合	グラフト共重合体 (I) 種類量	GF 2 40	GF 2 40	GF 2 40	GF 2 40	GF 2 40	GF 3 80	GF 2 40	GF 2 40
	アクリル系共重合体 (II) AS量	60	60	60	60	60	20	60	60
	(IV) 成分ACL量	3	3	3	3	3		3	3
	グラフト共重合体 (I) に含まれる (A1) 量	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0	0.9	0.9
	(A1) WAXS 量			1.5			0		
	(A1) StCa 量			1.5			0		
	(A2) HT 量	2	0	2	0.5	5.5			
	(A2) TWS 量	2	0				2	2	2
	(A3) HC1 量	0	2	2	5.5	0.5			
	(A3) HC2 量	0	2			0.5	2	2	2
	その他の加工助剤 種類量							EBP 1.2	BS 1.2
	TP 量	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	LS 量	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
評価結果	ロール剥離性	×	×	○	○	○	×	○	○
	外観性	×	×	△	×	×	×	○	○
	室内耐光性 : ΔYI	—	—	10.5	—	—	—	9.3	8.9
	濡れ指数	—	—	×	—	—	—	×	×
	臭気	—	—	○	—	—	—	○	○

— : 評価を中止した。

【0065】(A1) 高級脂肪酸及び／又は高級脂肪酸塩0.1～3.5質量部、(A2) (ジ) ペンタエリスリトール系エステル及び／又はソルビタン系エステル0.01～5質量部、(A3) 脂肪酸モノグリセリド及び／又は脂肪酸ジグリセリド0.01～5質量部を必須成分とする加工助剤を含有する実施例1～22は、(A1)～(A3) 成分の1つでも必須成分量から外れる比較例1～6に比較して、ロール剥離性、外観性（ネッキング、エアーマーク、フローマーク、プレートアウト）、濡れ指数（印刷特性及びアクリル系ラミネートフィルムとの密着性の指標）のバランスに優れる。

【0066】実施例14～17と比較例7及び8との対比から、本発明の(A1)、(A2)及び(A3)以外のその他の加工助剤の添加量が、樹脂成分(III)100部当たり、1部を超えると、印刷特性が損なわれる。

【0067】実施例9～11の比較から、連鎖移動剤としてメルカプタンの代わりに、2, 4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテンを使用すると、臭気も改善される。実施例14と15の対比から、紫外線吸収剤及びヒンダードアミン系光安定剤を併用すると、室内耐光性が改良され、実施例13及び14に示すように、ポリブタジエンゴムをエチレン-プロピレンゴムにすると、さら\*

\*に室内耐光性が良くなる。実施例6～9から、1部以上の高分子量重合体(IV)を添加することにより、ロール剥離性や外観性がさらに改良される。

【0068】

【発明の効果】グラフト共重合体(I)とスチレン系共重合体(II)からなる樹脂成分(III)に、(A1) 高級脂肪酸及び／又は高級脂肪酸塩、(A2) (ジ) ペンタエリスリトール系エステル及び／又はソルビタン系エステル、(A3) 脂肪酸モノグリセリド及び／又は脂肪酸ジグリセリドを必須成分とする加工助剤を配合することにより、カレンダー成形における加工性が改善され、得られるシート状物は外観性、印刷特性に優れる。また、ゴム変性スチレン系樹脂を重合させる際、特定の連鎖移動剤を使用することにより、得られるシート状物の臭気が改善され、さらに紫外線吸収剤とヒンダードアミン系光安定剤を添加することにより、室内耐光性も良くなる。したがって、本発明のゴム変性樹脂組成物をカレンダー成形して得られるシート及び／又はフィルムは、壁紙、銘板、食品や電子部品の包装材・トレー・キャリアテープ、プリスターバック、冷蔵庫内箱、カバン、ルーフトランク、家具類・事務用品・運動用品等の保護シート・加飾シート・表皮として好適である。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

C08K 5/00  
5/09

識別記号

F I

C08K 5/00  
5/09

テマコード (参考)

5/098  
5/10  
5/3435  
C 0 8 L 25/08  
33/06  
// B 2 9 K 19:00  
25:00  
B 2 9 L 7:00

5/098  
5/10  
5/3435  
C 0 8 L 25/08  
33/06  
B 2 9 K 19:00  
25:00  
B 2 9 L 7:00

Fターム(参考) 4F071 AA12X AA22 AA22X AA33X  
AA34 AA34X AA77 AC09  
AC10 AC12 AE05 AE11 BC01  
4F100 AH02A AH02H AK12A AK25A  
AK25B AK80A AL04A AL05A  
AL06A AP00A BA02 BA15  
CA07A CA19A GB08 GB15  
GB81 JL01 JL09 YY00A  
4F204 AA13G AA21G AA45G AA48G  
AB06 AB07 AB14 AG01 AG03  
FA06  
4J002 BC03Y BC04Y BC06X BC07X  
BG04Y BN14W BN15W BN16W  
EF056 EG016 EH047 EH058  
EU079 EU089 FD049 FD058  
FD176 FD177 FD178  
4J011 NA12 NB04